

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/048773	
International application No. PCT/EP99/00578	International filing date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address MARCZINKE, Bernd, Lothar Wormser Landstrasse 17 D-67346 Speyer Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address MARCZINKE, Bernd, Lothar Hinter der Kirche 4 D-67354 Heiligenstein Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Aino Metcalfe
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 10/06, C08L 23/10, B65D 1/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41293 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00578 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1999 (29.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 05 329.0 11. Februar 1998 (11.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Wormser Landstrasse 17, D-67346 Speyer (DE). JONES, Peter, John, Vaughan [GB/GB]; 25 Manor Court, Wolviston, Billingham., Cleveland (GB). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; In der Achen 26, D-67435 Neustadt (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). MOLL, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-Lorenz-Strasse 8, D-67487 St Martin (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: INJECTION-STRETCH-BLOW MOULDED CONTAINERS MADE OF OLEFIN POLYMERS (54) Bezeichnung: SPRITZSTRECKGEBLASENE BEHÄLTER AUS OLEFINPOLYMERISATEN (57) Abstract <p>The invention relates to injection-stretch-blow moulded containers made of olefin polymers, containing propylene homopolymers or copolymers of propylene and other C₂-C₁₀-alk-1-enes, which can be obtained by polymerisation of the corresponding monomers with metallocene catalysts. The invention also relates to a method for producing injection-stretch-blow moulded containers made of olefin polymers and to the use of olefin polymers for producing injection-stretch-blow moulded containers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern aus Olefinpolymerisaten sowie die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

15

Behälter und Flaschen aus Olefinpolymerisaten haben wegen ihrer hervorragenden Wärme- und Chemikalienbeständigkeit, ausgezeichneten Steifigkeit und Zähigkeit sowie ihrer Wirtschaftlichkeit eine breite Verwendung beispielsweise als Verpackungen von Lebensmitteln, Haushaltsartikeln oder Kosmetika oder in der Medizin gefunden. Um zu Behältern mit ausreichender Transparenz zu gelangen, wurde das Spritzstreckblasen (Injection Stretch Blow Moulding; ISBM) entwickelt.

25 Spritzstreckblasverfahren sind seit längerer Zeit bekannt. Die US-A 4 357 288 lehrt ein Verfahren, bei dem man zunächst aus einem kristallinen Polypropylen bei einer Temperatur, die nur unwesentlich höher ist als die niedrigste Temperatur, bei der eine klare Schmelze erhalten wird, einen Vorformling spritzgießt und diesen dann bis zum Verfestigen abkühlt. Anschließend wird 30 der Vorformling wieder erneut bis zu einer Temperatur gerade unterhalb der amorphen Fließtemperatur erwärmt und streckgeblasen.

Die EP-A 151 741 beschreibt ein drei Schritte umfassendes Verfahren zur Herstellung von Behältern aus Propylenpolymerisaten, bei dem zunächst ein Vorformling spritzgegossen wird. Der wesentliche Schritt ist dann, daß dieser in einem speziellen Temperaturbereich vorgeblasen und erst anschließend streckgeblasen wird. Geeignete Polymerisate sind Propylencopolymerisate mit einem 40 Comonomergehalt von 1 bis 6 Gew.-% und einem Schmelze-Fließindex von 4 bis 50 g/10 min. Diese Schrift lehrt auch, daß man zur Verbesserung der Transparenz den Polymerisaten Nukleierungsmittel wie Dibenzylidensorbitol oder ein Derivat davon in Mengen bis 1 Gew.-% zusetzen kann.

45

2

Die EP-A 309 138 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Behältern aus Propylencopolymerisaten, bei dem Propylen-Ethylen-Copolymerisate mit einem Ethylen-Gehalt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und einer Schmelze-Fließrate größer 50 g/min eingesetzt werden.

- 5 Auf den Schritt des Vorblasens kann verzichtet werden, vorausgesetzt der im ersten Schritt durch Spritzgießen hergestellte Vorformling ist in einem teilgeschmolzenen Zustand, wenn er in die Streckblaseeinrichtung überführt wird. Allerdings darf er nicht mehr soweit aufgeschmolzen sein, daß er sich verformt, wenn
- 10 er aus der Spritzgußform entfernt wird. Dies bedeutet, an der inneren und der äußeren Oberfläche des Vorformlings muß sich jeweils eine dünne Hautschicht eines kristallinen Materials gebildet haben und der Bereich dazwischen muß im teilkristallinen bzw. teilmamorphen Zustand verbleiben, damit man zu den gewünsch-
- 15 ten Eigenschaften des Endprodukts gelangt.

- Die bei diesem Verfahren verwendeten Polymerisate werden durch peroxidischen Abbau erhalten. Hierdurch wird zum einen die Schmelze-Fließrate erhöht und zum anderen die Molmassenverteilung, ausgedrückt z.B. durch das Verhältnis M_w/M_n , erniedrigt.
- 20 Dies bewirkt eine Verkürzung der Zykluszeiten. Allerdings werden durch den peroxidischen Abbau auch die löslichen Anteile erhöht und die mechanischen Eigenschaften verschlechtert.

- 25 In Kunststoffe 84, 1994, Seiten 1415 - 1418, wird von H. Heyn ein Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren beschrieben, bei dem separat spritzgegossene Polypropylen-Vorformlinge nach erneuter Erwärmung zu Hohlkörpern verarbeitet werden.

- 30 Gemeinsam ist den bekannten Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung von transparenten Behältern, daß genau definierte, enge Temperaturbereiche während des Herstellungsprozesses eingehalten werden müssen. Insbesondere für Propylenhomopolymerisate ist dieses Temperaturfenster so gering, daß eine problemlose Herstellung
- 35 von Behältern oder anderen Artikeln im Dauerbetrieb nicht gewährleistet ist, denn schon geringe Abweichungen von einer der vorgegebenen Temperaturen führen zu Produkten mit deutlich verschlechterten Eigenschaften. Durch den Einsatz von Propylencopolymerisaten wird zwar das Temperaturfenster etwas verbreitert,
- 40 für eine völlig problemlose Behälter-Herstellung ist es jedoch immer noch nicht ausreichend. Außerdem werden durch die Copolymerisation die löslichen Anteile angehoben und die Steifigkeit verschlechtert.

- 45 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpen und insbesondere Behälter bereitzustellen, die hervorragende Transparenz kombiniert mit

guten mechanischen Eigenschaften und geringen löslichen Anteilen aufweisen und sich durch ein Verfahren herstellen lassen, das ein breites Temperaturfenster aufweist und kurze Zykluszeiten ermöglicht.

5

Demgemäß wurden die spritzstreckgeblasenen Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gefunden.

15 Unter Olefinpolymerisaten sollen Homo- oder Copolymerisate von linearen oder verzweigten α -Olefinen, insbesondere von C₂-C₁₀-Alk-1-en wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en oder Gemischen aus diesen α -Olefinen, verstanden werden. Bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten mindestens 50 Mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Ethylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Propylen, But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Propylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten. Die Propylencopolymerisate können die anderen α -Olefine statistisch eingebaut enthalten. Es ist auch möglich, daß sie in Form sogenannter Block- oder Impactcopolymerisate vorliegen. Bevorzugte Polymerisate des Propylens sind Propylenhomopolymerisate und statistische Propylencopolymerisate. Solche Olefinpolymerisate sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden durch Polymerisation mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metallocenkatalysatoren hergestellt werden.

Die Olefinpolymerisate, aus denen die erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter bestehen, enthalten Propylenpolymerisate, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. In der Regel beträgt der Anteil der Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Olefinpolymerisate durch Homopolymerisation des Propylens oder Copolymerisation des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren erhalten.

4

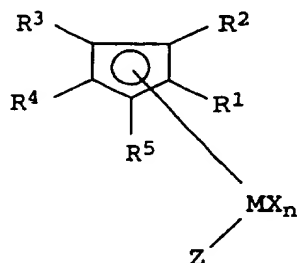
Die Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, sind Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate aus Propylen und einem anderen C₂-C₁₀-Alk-1-en oder mehreren anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en und 4-Methyl-pent-1-en, oder sie sind Mischungen dieser Polymerisate, wobei die Mischungsverhältnisse nicht kritisch sind. Als Copolymerisate des Propylens werden im allgemeinen statistische Copolymerisate verwendet.

10

Unter Metallocenkatalysatoren sind hierin Stoffe zu verstehen, die im allgemeinen durch die Kombination einer Übergangsmetallverbindung oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen, vorzugsweise des Titans, Zirkoniums oder Hafniums, die mindestens einen Liganden enthalten, der im weitesten Sinne ein Derivat des Cyclopentadienylliganden ist, mit einem Aktivator, auch Cokatalysator oder metalloceniumionenbildende Verbindung genannt, entstehen und im allgemeinen gegenüber den beschriebenen Monomeren polymerisationsaktiv sind. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A 545 303, EP-A 576 970 und EP-A 582 194 beschrieben. Erfindungsgemäß geeignete Metallocenkatalysatoren enthalten als aktive Bestandteile in der Regel

A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)

30



(I)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
X	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₆ -C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR ⁶ oder -NR ⁶ R ⁷ ,
n	1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

5

wobei

 R^6 und R^7

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

10 R^1 bis R^5

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit

15

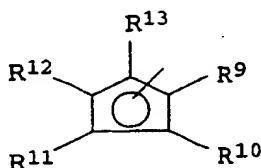
 R^8

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl sein kann und

20

Z

für X oder



steht,

25

wobei die Reste

 R^9 bis R^{13}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

35

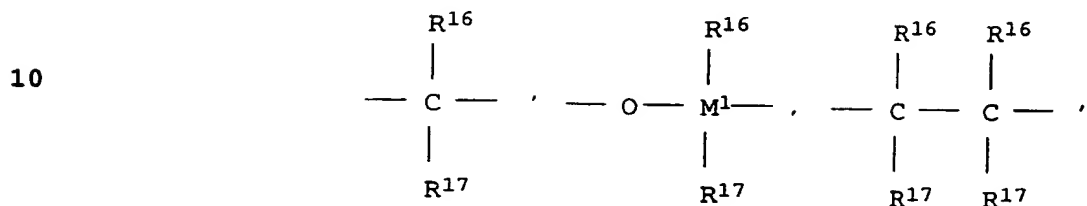
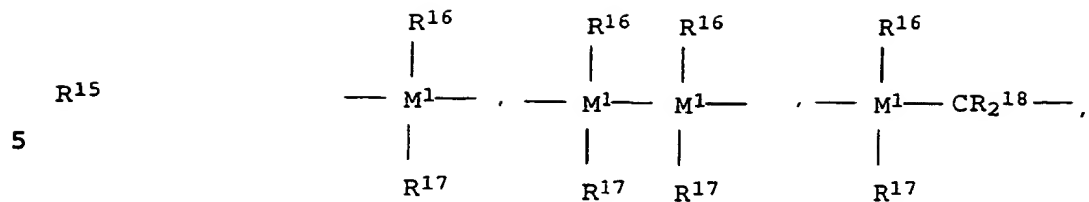
 R^{14}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl bedeuten,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}-A-$ bilden, in der

45

6



15 $= \text{BR}^{16}, = \text{AlR}^{16}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO}, = \text{SO}_2,$
 $= \text{NR}^{16}, = \text{CO}, = \text{PR}^{16} \text{ oder } = \text{P(O)R}^{16} \text{ ist,}$

wobei

20 $\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ und R^{18} gleich oder verschieden sind und jeweils ein
 Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine
 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe,
 eine $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl-
 25 gruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine
 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkylgruppe,
 eine $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine
 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei
 benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden
 30 Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden
 gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

35 A $\text{--- O ---}, \text{--- S ---}, \text{--- NR}^{19} \text{ oder } \text{--- PR}^{19}$ bedeuten,
 mit

R^{19} $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Aryl, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl,
 40 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkylaryl oder $\text{Si(R}^{20})_3$,

R^{20} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Aryl, das
 seinerseits mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen substituiert
 sein kann oder $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl

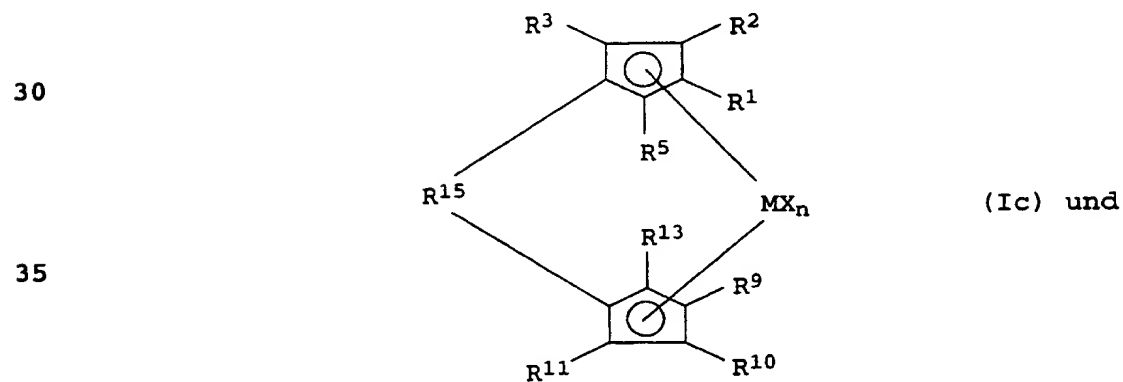
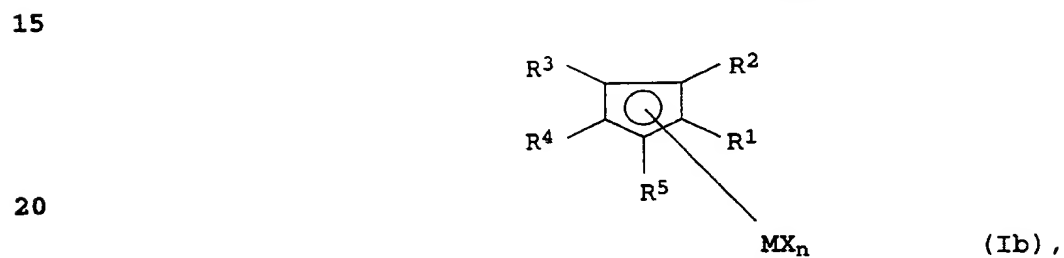
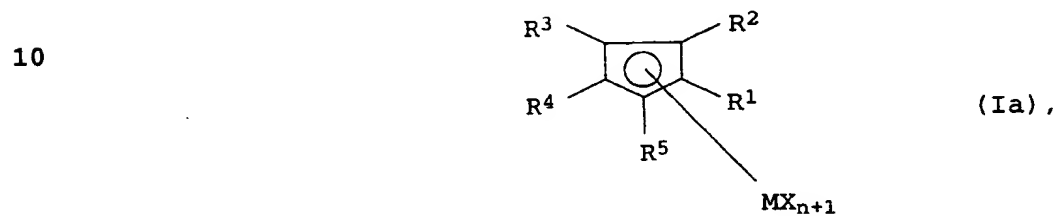
45 oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung $-\text{R}^{15}$ -
 bilden,

und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen.

5 Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (I) gleich.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind

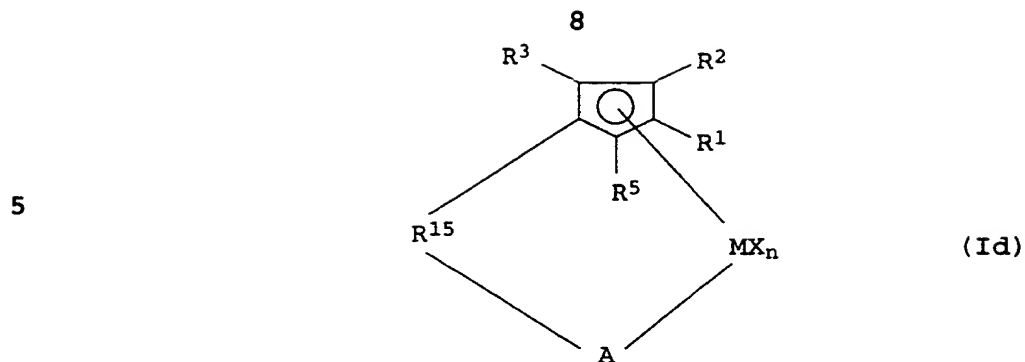


30

35

40

45



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

- 15
- | | |
|-----------------------------------|--|
| M | Titan, Zirkonium oder Hafnium, |
| X | Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Phenyl, |
| 20 n | die Zahl 2 und |
| R ¹ bis R ⁵ | Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl bedeuten. |

25 Von den Verbindungen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

- | | |
|---------------------------------------|---|
| M | für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht, |
| X | Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Phenyl, |
| 30 n | die Zahl 2, |
| R ¹ bis R ⁵ | Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Si(R ⁸) ₃ und |
| 35 R ⁹ bis R ¹³ | Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder Si(R ¹⁴) ₃ bedeuten. |

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

- 40 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:
- Bis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,
 - Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,
 - Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,
 - Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,
 - 45 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid und
 - Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid
- sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

9

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

5 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,

R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

10

R^3 und R^{11} C_1 - C_4 -Alkyl und
 R^2 und R^{10} Wasserstoff bedeuten

oder

15

zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

20

R^{15} für $\begin{array}{c} R^{16} \\ | \\ -M^1- \\ | \\ R^{17} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} R^{16} & R^{16} \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ R^{17} & R^{17} \end{array}$ steht,

25

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

30

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

35 Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

40 zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-

zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-

10

- zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 10 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 15 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid, und
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
- 20 Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
 25 dichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als
 30 besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.
 35

40 R¹⁵ für $\begin{array}{c} \text{R}^{16} \\ | \\ \text{--- M}^1 \text{---} \\ | \\ \text{R}^{17} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} \text{R}^{16} & \text{R}^{16} \\ | & | \\ \text{--- C} & \text{--- C ---} \\ | & | \\ \text{R}^{17} & \text{R}^{17} \end{array}$ steht,

45 A für --- O --- , --- S --- , $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{19} \\ \diagdown \end{array}$
 und

11

R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

5

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob

10 oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

15

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind beispielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



bevorzugt, in der

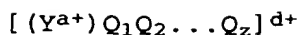
30 M² ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

35 X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

40

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

45 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

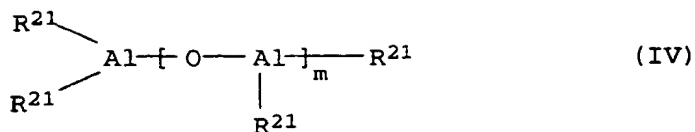


(III)

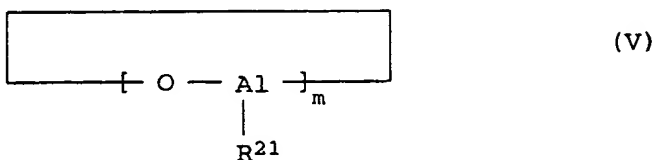
geeignet, in denen

- 5 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
- 10 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- 15 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- 20 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 25 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.
- Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex A).
- 40 Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V)
- 45

13



5



10

wobei R²¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

15

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

20

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

25

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe A) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

35

Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

40

45

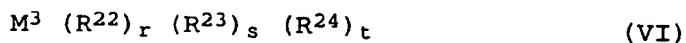
14

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe A) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

5

Geeigneten Metallocenkatalysatoren können als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VI)

10



in der

15 M^3

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

20 R^{22}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

 R^{23} und R^{24}

25

Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

 r

30

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

 s und t

35

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind diejenigen bevorzugt, in denen

40

 M^3

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

 R^{23} und R^{24}

für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

45

15

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

5

Wenn eine Metallverbindung C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^3 aus Formel (VI) zu Übergangsmetall M aus Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, be-

10 trägt.

Die Metallocenkomplexe A) können auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

15 Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300 μm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 μm . Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle
20 der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

Bevorzugte Trägermaterialien setzen sich aus sogenannten Primär-
25 partikeln mit mittleren Teilchendurchmessern von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm , zusammen und weisen Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere 1 bis 15 μm , auf, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel von 8 bis 30 %, bevorzugt
30 von 10 bis 30 % und insbesondere von 15 bis 25 % beträgt. Solche bevorzugten Trägermaterialien werden beispielsweise durch Sprühtrocknung geeigneter Primärpartikelsuspensionen erhalten.

Weitere Träger sind u.a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise
35 feinteiliges Polypropylen.

Die Herstellung der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenpolymerisate kann in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich
40 oder vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in
45 flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

16

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 1 bis 3500 bar, vorzugsweise von 2 bis 100 bar sowie Temperaturen von 0 bis 400°C, vorzugsweise 20 bis 250°C und insbesondere 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

5

Vorzugsweise führt man die Homopolymerisationen des Propylens oder die Copolymerisationen des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen in der Gasphase durch, beispielsweise in Wirbelschichtreaktoren oder in gerührten Pulverbettreaktoren. Gut geeignete Verfahrensbedingungen hierfür sind Polymerisationsdrücke im Bereich von 10 bis 40 bar und Polymerisationstemperaturen im Bereich von 50 bis 100°C. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch in einer Reihe von mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten Reaktoren erfolgen.

15

Die mittlere Molmasse der Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molmassenreglern, wie Wasserstoff, welche zu einer Reduzierung der Molmasse des Polymerisats führt oder durch Variation der Polymerisationstemperatur, wobei hohe Polymerisationstemperaturen üblicherweise ebenfalls zu reduzierten Molmassen führen.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine Schmelze-Fließrate (Melt Flow Rate, MFR), gemessen bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg nach ISO 1133, im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 200 g/10 min, insbesondere im Bereich von 1 bis 100 g/10 min und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 g/10 min. Solche Schmelze-Fließraten entsprechen üblicherweise mittleren Molmassen (Gewichtsmittel M_w) der Propylenpolymerisate, gemessen mit der Methode der Gel-permeationschromatographie (GPC) bei 140°C in 1,2,4-Trichlorbenzol gegen Polypropylenstandard, im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol.

Die Molmassenverteilung M_w/M_n der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bestimmt wie die mittlere Molmasse M_w mittels GPC, liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 6,0 vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,0.

Sowohl die Molmasse M_w, die Molmassenverteilung M_w/M_n, sowie insbesondere der MFR-Wert können auch mit der Methode des peroxidisch initiierten Abbaus eines Ausgangspolymerisats, vorteilhaft

45

17

in einem Extruder, eingestellt werden. Diese Methode ist dem Fachmann bekannt.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenhomopolymerisate haben im allgemeinen eine Schmelztemperatur, bestimmt mit der Methode der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) (Aufheizrate 20°C/min), im Bereich von 80 bis 165°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 165°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 165°C.

10

Die Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine durch DSC (Aufheizrate 20°C/min) bestimmte Schmelztemperatur im Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C und insbesondere im Bereich

15 von 120 bis 160°C.

Der chemisch gebundene Comonomeranteil der Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, gemessen beispielsweise mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 35 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 15 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat.

Im Sinne der Erfindung sehr gut geeignete Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen erhält man, wenn man die entsprechenden Monomere in Gegenwart eines Metallocenkatalysators polymerisiert, welcher Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid als Metallocenkomplex (I) enthält.

Die so erhältlichen Propylen-Homo- oder Copolymerisate haben dann in der Regel die bereits vorher genannten Polymereigenschaften wie MFR, M_w, M_w/M_n, Schmelzpunkt, Pentadengehalt und Comonomergehalt.

Bevorzugte mit dem Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid-Katalysator erhältlichen Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, sind statistische Copolymerisate aus Propylen und Ethylen mit 0,1 % bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das

Polymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten, statistische Copolymerisate aus Propylen und But-1-en mit 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Polymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten, statistische Terpolymerisate aus Propylen, Ethylen und But-1-en mit 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten und 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten.

18

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter geeigneten Olefinpolymerisaten können Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Anti-
statika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel
5 oder Nukleierungsmittel enthalten, die vor der Anwendung in üblichen Mengen zugesetzt werden. In der Regel werden diese bei der Granulierung des pulverförmig anfallenden Polymerisationsprodukts in das Polymerisat eingearbeitet.

10 Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Neutralisationsmittel wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis
20 zu 2 Gew.-%.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in
25 Konzentrationen bis 2 Gew-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe für die statistischen Propylencopolymerisaten kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

30 Bevorzugt zur Herstellung der spritzstreckgeblasenen Behälter eingesetzte Olefinpolymerisate enthalten zur Verbesserung der Transparenz geeignete Nukleierungsmittel. Übliche Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis(4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Bevorzugt eingesetzte Nukleierungsmittel sind Dibenzylidensorbitol oder dessen
40 C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol. Der Gehalt an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate.

45 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter werden üblicherweise zunächst aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des

19

Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind oder bevorzugt ausschließlich aus mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisaten des Propylens oder Co-
5 polymerisaten des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen Vorformlinge spritzgegossen und diese daran anschließend streckgeblasen.

Dies kann in einem einstufigen Vorgang geschehen. Dann erfolgen das Spritzgießen des Vorformlings und das Streckblasen in der
10 selben Maschine. Der Vorformling wird hierbei schnell auf die Strecktemperatur abgekühlt. Der Vorteil des einstufigen Verfahrens liegt vor allem bei der Energieersparnis.

Es ist auch möglich zweistufig vorzugehen. Dann wird zunächst der
15 Vorformling spritzgegossen. Anschließend läßt man den Vorformling in der Regel auf Raumtemperatur abkühlen, wodurch dieser leicht lagerfähig wird. Für die unabhängige Stufe des Streckblasens wird der Vorformling dann erneut erwärmt. Dieses Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren wird deshalb auch häufig als "Reheat-Ver-
20 fahren" bezeichnet. Vorteilhaft an dem zweistufigen Verfahren ist, daß beide Stufen voneinander unabhängig sind und eine bessere Temperaturführung beim Streckblasen möglich ist.

Bei beiden Varianten ist es möglich, daß das Streckblasen in zwei
25 Schritten durchgeführt wird. Dann wird zunächst in einem ersten Schritt der Vorformling vorgeblasen, und daran anschließend in einem weiteren Schritt streckgeblasen.

Üblicherweise erfolgt das Spritzgießen des Vorformlings bei
30 Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C und das Streckblasen bei Temperaturen von 100 bis 160°C mit einem Streckblasdruck von 10 bis 50 bar und einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:7. Falls ein Vorblasen durchgeführt wird, erfolgt dieses bei Temperaturen von 110 bis 150°C mit einem Vorblasdruck von 1 bis 10 bar und
35 einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:5.

Die erfindungsgemäßen Behälter zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie sich in einem breiteren Temperaturfenster herstellen lassen als Behälter, die aus Olefinpolymerisaten her-
40 gestellt werden, die keine Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, enthalten. Dies ermöglicht einen reibungslosen Dauerbetrieb mit geringem Personalaufwand bei der Fertigung. Außerdem lassen sie sich mit verringerten Zykluszeiten herstellen. Die Behälter zeigen gleichmäßige Wanddicken,
45 einen hohen Glanz und eine exzellente Transparenz, die durch Zugabe von Nukleierungsmitteln weiter verbessert werden kann. Die Behälter weisen eine gute Steifigkeit und Zähigkeit auf und und

20

eignen sich bedingt durch den niedrigen Gehalt an löslichen Anteilen insbesondere für Anwendungen auf den Gebieten Lebensmittel und Medizin.

5 Beispiele

- Es wurden runde Flaschen mit einem Inhalt von einem Liter und einem Eigengewicht von 30 Gramm in einem drei Schritte umfassenden Spritzstreckblasverfahren hergestellt. In einem ersten
- 10 Schritt wurde zunächst ein Vorformling spritzgegossen, der dann in einem zweiten Schritt aus der Spritzgußform entfernt und in eine Vorblaseeinrichtung überführt wurde, wo der Vorformling auf eine vorgegebenen Temperatur gebracht und bei 4 bar vorgeblasen wurde. In einem dritten Schritt wurde der vorgeblasene Vor-
- 15 formling mit einem Druck von 17 bar streckgeblasen.

Die Temperatur des Vorblasschritts wurde im jeweils angegebenen Bereich variiert und die Behälter wurden bezüglich ihrer Transparenz und Gleichmäßigkeit der Form untersucht. Es wurde dabei

20 das Temperaturfenster bestimmt, innerhalb dem kommerziell akzeptable Produkte erhältlich waren.

Beispiel 1

- 25 In einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor wurde Propylen bei einer Temperatur von 60°C, einem Druck von 24 bar und einer mittleren Verweilzeit von 1,5 h mittels eines auf Kieselgel fixierten Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid/Methylaluminokatalysators in Anwesenheit
- 30 von Wasserstoff als Molmassenregler homopolymerisiert. Es wurde ein Propylenhomopolymerisat mit einer Schmelztemperatur von 147°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und einem Verhältnis M_w/M_n von 2,0 erhalten.
- 35 Mit diesem Polymerisat wurden wie oben angegeben Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblasschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 8°C.

40

Beispiel 2

- Analog Beispiel 1 wurde ein Propylen-But-1-en-Copolymerisat mit 3,5 Gew.% But-1-en polymerisiert. Es wies eine Schmelztemperatur
- 45 von 134°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,2 auf.

21

Entsprechend Beispiel 1 wurden Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 12°C.

Vergleichsbeispiel A

Entsprechend Beispiel 1 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylenhomopolymerisat (NOVOLEN® 1100L der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 164°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 6 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 3 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 140 bis 160°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 2°C.

20 Vergleichsbeispiel B

Entsprechend Beispiel 2 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylen-copolymerisat mit 2,5 Gew.-% Ethylen (NOVOLEN® 3200MC der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 145°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 8 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 4,5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 6,5 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 115 bis 140°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 6°C.

35

40

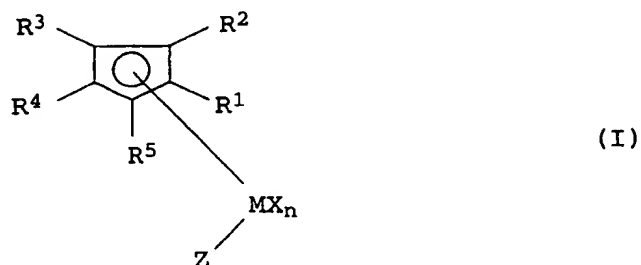
45

Patentansprüche

1. Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, ent-
haltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate
des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch
Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocen-
katalysatoren erhältlich sind.
2. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1, wobei
die Olefinpolymerisate Homopolymerisate des Propylens oder
Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen
sind, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere
mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind.
3. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei
die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate
des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen
C₂-C₁₀-Alk-1-enen einen Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis
165°C aufweisen.
4. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen eine Schmelze-Fließrate MFR
von 1 bis 100 g/10 min, bei 230°C unter einem Gewicht von
2,16 kg, aufweisen.
5. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,
wobei die Olefinpolymerisate als weitere Komponente Nukle-
ierungsmittel in Mengen bis 5 Gew.-% bezogen auf die Olefin-
polymerisate enthalten.
6. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren,
enthaltend als aktive Bestandteile

23

A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,

25 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

30 R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

35 die Reste X gleich oder verschieden sind,

40 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

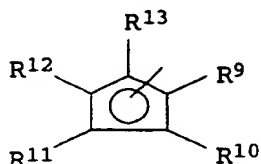
24

R^8 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl sein kann und

5

Z

für X oder



steht,

wobei die Reste

10

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

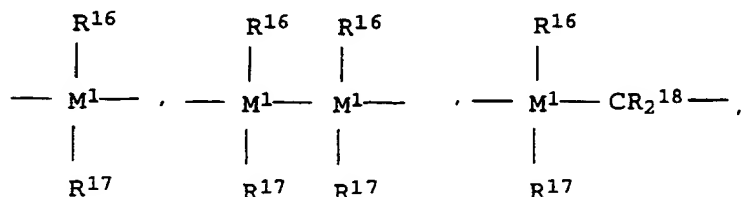
15

20

R^{14} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl bedeuten,

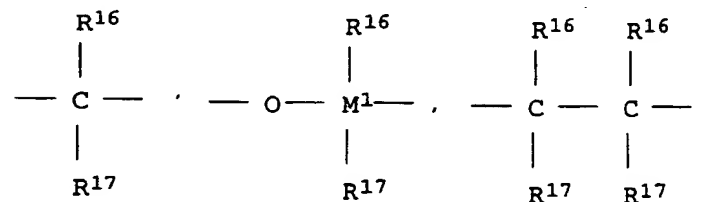
oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung - R^{15} -A- bilden, in der

25

 R^{15} 

30

35



$= BR^{16}$, $= AlR^{16}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{16}$, $= CO$, $= PR^{16}$ oder $= P(O)R^{16}$ ist,

40

wobei

45

25

5 R^{16} , R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und jeweils
 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine
 C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe,
 eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryl-
 10 gruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine
 C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe,
 eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine
 C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei
 benachbarte Reste jeweils mit den sie ver-
 bindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome auf-
 weisenden gesättigten oder ungesättigten Ring
 bilden, und

15 M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A $—O—$, $—S—$, >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten,
 mit

20 R^{19} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,
 C_7 - C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,

25 R^{20} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das
 seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert
 sein kann oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl

oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung
 $-R^{15}-$ bilden,

30 und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen,
 polymerisiert werden.

35

7. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 6, wobei der
 Metallocenkomplex (I) Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methyl-
 benzindenyl)]zirkoniumdichlorid ist.

40

45

26

8. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefinpolymerisate, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen
- 5 C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, bei Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C zu Vorformlingen spritzgießt und die Vorformlinge bei Temperaturen von 100 bis 160°C streckbläst.
- 10 9. Verwendung von Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich
- 15 sind, zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

20

25

30

35

40

45

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/048773	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 00578	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/01/1999
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/02/1998	
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F10/06 C08L23/10 B65D1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F B29C B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 151 741 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21 August 1985 cited in the application see page 6, line 5 - page 16, line 9; claims; examples ---	1-9
X	WO 97 31035 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 28 August 1997 see page 26, line 32 - page 27, line 3 see page 28, line 4 - page 29, line 6 see page 12, line 4 - page 13, line 16; claims ---	1-4,6-9
X	WO 97 19991 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5 June 1997 see page 6, line 29 - line 31 see page 9, line 24 - line 29 see page 10, line 11; claims ---	1-4,6-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 1999

Date of mailing of the international search report

27/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 19 December 1995 see abstract	1-9
X	& DATABASE WPI Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-075089 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 19 December 1995 see abstract	1-9
X	--- WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3 April 1997 see page 9, line 6: claims 16,19; examples; table 3	1-4,6-9
X	--- EP 0 516 018 A (HOECHST AG) 2 December 1992 see page 9, line 31; claims; examples -----	1-4,6,8, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00578

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0151741	A	21-08-1985	JP 1734220 C	17-02-1993
			JP 4023620 B	22-04-1992
			JP 60149427 A	06-08-1985
			JP 60125626 A	04-07-1985
			JP 60125627 A	04-07-1985
			JP 60127335 A	08-07-1985
			JP 1837138 C	11-04-1994
			JP 4003727 B	24-01-1992
			JP 60125628 A	04-07-1985
			JP 60127336 A	08-07-1985
			JP 4008211 B	14-02-1992
			JP 60125629 A	04-07-1985
			JP 1923912 C	25-04-1995
			JP 6039554 B	25-05-1994
			JP 60127337 A	08-07-1985
			JP 1837139 C	11-04-1994
			JP 4003728 B	24-01-1992
			JP 60125630 A	04-07-1985
			JP 60127338 A	08-07-1985
			JP 1730945 C	29-01-1993
			JP 4019925 B	31-03-1992
			JP 60125631 A	04-07-1985
			AU 554076 B	07-08-1986
			AU 3654384 A	20-06-1985
			CA 1240446 A	09-08-1988
			DE 3486446 D	24-04-1997
			DE 3486446 T	25-09-1997
			EP 0251340 A	07-01-1988
WO 9731035	A	28-08-1997	AU 2054897 A	10-09-1997
			CA 2241942 A	28-08-1997
			CA 2245645 A	28-08-1997
			EP 0882078 A	09-12-1998
			EP 0882073 A	09-12-1998
			WO 9731040 A	28-08-1997
WO 9719991	A	05-06-1997	CA 2234108 A	05-06-1997
			CN 1203614 A	30-12-1998
			EP 0863943 A	16-09-1998
WO 9711775	A	03-04-1997	CA 2241812 A	03-04-1997
			EP 0859800 A	26-08-1998
EP 0516018	A	02-12-1992	AT 136040 T	15-04-1996
			AU 656968 B	23-02-1995
			AU 1713392 A	03-12-1992
			CA 2069602 A	28-11-1992
			DE 59205811 D	02-05-1996
			EP 0702030 A	20-03-1996
			ES 2087339 T	16-07-1996
			JP 5140227 A	08-06-1993
			US 5350817 A	27-09-1994
			US 5714427 A	03-02-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F10/06 C08L23/10 B65D1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F B29C B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 151 741 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21. August 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 5 - Seite 16, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele ----	1-9
X	WO 97 31035 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 28. August 1997 siehe Seite 26, Zeile 32 - Seite 27, Zeile 3 siehe Seite 28, Zeile 4 - Seite 29, Zeile 6 siehe Seite 12, Zeile 4 - Seite 13, Zeile 16; Ansprüche ----- -/--	1-4, 6-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 19991 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5. Juni 1997 siehe Seite 6, Zeile 29 - Zeile 31 siehe Seite 9, Zeile 24 - Zeile 29 siehe Seite 10, Zeile 11; Ansprüche ---	1-4,6-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 19. Dezember 1995 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-075089 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 19. Dezember 1995 siehe Zusammenfassung ---	1-9
X	Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-075089 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 19. Dezember 1995 siehe Zusammenfassung ---	1-9
X	WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3. April 1997 siehe Seite 9, Zeile 6; Ansprüche 16,19; Beispiele; Tabelle 3 ---	1-4,6-9
X	EP 0 516 018 A (HOECHST AG) 2. Dezember 1992 siehe Seite 9, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele -----	1-4,6,8, 9

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0151741 A	21-08-1985	JP 1734220 C	17-02-1993
		JP 4023620 B	22-04-1992
		JP 60149427 A	06-08-1985
		JP 60125626 A	04-07-1985
		JP 60125627 A	04-07-1985
		JP 60127335 A	08-07-1985
		JP 1837138 C	11-04-1994
		JP 4003727 B	24-01-1992
		JP 60125628 A	04-07-1985
		JP 60127336 A	08-07-1985
		JP 4008211 B	14-02-1992
		JP 60125629 A	04-07-1985
		JP 1923912 C	25-04-1995
		JP 6039554 B	25-05-1994
		JP 60127337 A	08-07-1985
		JP 1837139 C	11-04-1994
		JP 4003728 B	24-01-1992
		JP 60125630 A	04-07-1985
		JP 60127338 A	08-07-1985
		JP 1730945 C	29-01-1993
		JP 4019925 B	31-03-1992
		JP 60125631 A	04-07-1985
		AU 554076 B	07-08-1986
		AU 3654384 A	20-06-1985
		CA 1240446 A	09-08-1988
		DE 3486446 D	24-04-1997
		DE 3486446 T	25-09-1997
		EP 0251340 A	07-01-1988
WO 9731035 A	28-08-1997	AU 2054897 A	10-09-1997
		CA 2241942 A	28-08-1997
		CA 2245645 A	28-08-1997
		EP 0882078 A	09-12-1998
		EP 0882073 A	09-12-1998
		WO 9731040 A	28-08-1997
WO 9719991 A	05-06-1997	CA 2234108 A	05-06-1997
		CN 1203614 A	30-12-1998
		EP 0863943 A	16-09-1998
WO 9711775 A	03-04-1997	CA 2241812 A	03-04-1997
		EP 0859800 A	26-08-1998
EP 0516018 A	02-12-1992	AT 136040 T	15-04-1996
		AU 656968 B	23-02-1995
		AU 1713392 A	03-12-1992
		CA 2069602 A	28-11-1992
		DE 59205811 D	02-05-1996
		EP 0702030 A	20-03-1996
		ES 2087339 T	16-07-1996
		JP 5140227 A	08-06-1993
		US 5350817 A	27-09-1994
		US 5714427 A	03-02-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/048773	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00578	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/01/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 11/02/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F10/06		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/07/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.05.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, E Tel. Nr. +31 70 340 3640 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00578

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 eingegangen am 23/03/2000 mit Schreiben vom 21/03/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	6
	Nein: Ansprüche	1-5
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe B iblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T - PAGE 1 - (USPTO)

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Gegenstand der Anmeldung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind spritzstreckgeblasene Behälter aus Propylen Homo- oder Copolymerisaten, die mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt worden sind, sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Polymerisate zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

2. Problem und Lösung

Das zu lösende Problem war es, ein geeignetes Polypropylen zu finden, das die Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern mit hervorragender Transparenz, guten mechanischen Eigenschaften und geringen löslichen Anteilen in einem breiten Temperaturfenster bei kurzen Zykluszeiten ermöglicht.

3. Stand der Technik

D1 = EP 0 151 741 beschreibt spritzstreckgeblasene Behälter und zu deren Herstellung geeignete statistische Ethylen-Propylen Copolymerisate, die jedoch nicht mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt sind. D1 offenbart jedoch auf Seite 7 für das Spritzstreckblasverfahren Temperaturbereiche von 200-260°C (erste Stufe) und 90-140°C (zweite Stufe).

D2 = WO 97/31035 beschreibt Metallocenkatalysatorsysteme und nennt auf Seite 28, Zeilen 4 -7 und 16 - 18 Produkte und Verfahren zu deren Herstellung, die aus Polymeren hergestellt werden können, die mit Hilfe der beschriebenen Katalysatoren erhältlich sind. Zu diesen Produkten gehören auch Flaschen und Tanks. Als Herstellungsverfahren dafür werden Blasformen und Spritzformen, aber nicht Spritzstreckblasen genannt.

D5 = EP 0 516 018 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung mit Hilfe eines Katalysatorsystems, das aus zwei Metallocenkatalysatorkomponenten besteht. Die Herstellung transparenter Hohlkörper und das Hohlkörperblasverfahren allgemein werden erwähnt, nicht jedoch das Spritzstreckblasverfahren.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D6 = US 5,637,367 beschreibt ein Herstellungsverfahren für Flaschen, wobei ein mit einem Metallocenkatalysator hergestelltes syndiotaktisches Polypropylenharz zuerst in eine zylindrische Form gebracht und dann aufgeblasen wird.

4. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1 - 5 nicht neu ist.

D6 beschreibt ein Herstellungsverfahren für Flaschen, wobei ein mit einem Metallocenkatalysator hergestelltes syndiotaktisches Polypropylenharz zuerst in eine zylindrische Form gebracht und dann aufgeblasen wird (Spalte 4, Zeilen 43 - 56).

Als geeignete Katalysatoren werden in Spalte 2, Zeilen 26 - 28

isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)hafnium dichlorid und

isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkonium dichlorid beschrieben. Diese beiden Katalysatorkomponenten fallen unter den Schutzzumfang der Formel (Ic) des Anspruchs 1 der vorliegenden Anmeldung für den Fall, daß für zwei benachbarte Reste ungesättigte cyclische Gruppen stehen.

*Falsch,
Rein aus
müssen
beide
CP's
Ringsubst.
sein*

Demnach fehlt dem vorliegenden Anspruch 1 die Neuheit gegenüber D6.

Die Copolymerisation mit anderen Olefinen wird in Spalte 2, Zeile 64 bis Spalte 3, Zeile 5 beschrieben.

Da die Propylenpolymerisate gemäß der vorliegenden Anmeldung nach dem gleichen Verfahren hergestellt worden sind wie die Propylenpolymerisate gemäß D6, ist anzunehmen, daß der Schmelzpunkt und die Schmelzflußrate der Propylenpolymerisate gemäß D6 ebenfalls in den beanspruchten Bereichen liegen. Die Verwendung eines Nukleierungsmittels ist ebenfalls beschrieben in D6, Spalte 9, Zeile 19.

Demnach fehlt auch den vorliegenden Ansprüchen 2 - 5 die Neuheit gegenüber D6.

Der einzige formal unterscheidende Merkmal zwischen dem Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1 - 5 und dem Gegenstand von D6 ist, daß gemäß der Ansprüche der vorliegenden Anmeldung das Spritzgießen und Streckblasen in einem bestimmten Temperaturbereich durchgeführt wird, welcher nicht in D6 offenbart ist.

Dieser Temperaturbereich wird jedoch in D1, Seite 7, offenbart (Stand der Technik) und als allgemeine Bedingung für das Spritzstreckblasen bezeichnet. Weiterhin wird der genannte Temperaturbereich in der Beschreibung der vorliegenden Anmeldung als üblich bezeichnet. Demnach ist dieses Merkmal nicht geeignet, Neuheit für den Gegenstand der Ansprüche 1-5 herzustellen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT, weil der Gegenstand des **Anspruchs 6** nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.

Gegenstand des Anspruchs 6 der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines bestimmten Metallozenkomplexes in dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

D6 (nächstliegender Stand der Technik) bezieht sich ebenfalls auf die Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

Das einzige unterscheidende Merkmal zwischen der Lehre von D6 und dem vorliegenden Anspruch 6 ist die Verwendung einer anderen Katalysatorkomponente, die jedoch, ebenso wie die in D6 verwendete Katalysatorkomponente, unter den Umfang des vorliegenden Anspruchs 1 fällt.

Es liegt kein Beweis dafür vor, daß dieses unterscheidende technische Merkmal zu einem unerwarteten technischen Effekt führt.

Deshalb war das dem Anspruch 6 zugrunde liegende objektive technische Problem, ein weiteres Verfahren im Hinblick auf D6 zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung dieses Problems, nämlich die Verwendung einer anderen Katalysatorkomponente, erscheint jedoch nur eine geringfügige, dem Fachmann geläufige Variation eines bekannten Verfahrens zu sein.

Deshalb kann für den Gegenstand des Anspruchs 6 der vorliegenden Anmeldung keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.

6. Gewerbliche Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Da spritzstreckgeblasene Behälter einen bedeutenden technischen Gegenstand darstellen, kann gewerbliche Anwendbarkeit für den Gegenstand der Ansprüche XXX anerkannt werden.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die nach Artikel 19(1) PCT beim Internationalen Büro eingereichten Änderungen bringen Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 19(2) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen.

Es handelt sich dabei um die folgende Änderung:

Anspruch 1, Seite 23, Zeile 13: "4 bis 15 C-Atome". Diese Änderung steht im Widerspruch zu der Offenbarung auf Seite 9, Zeile 16 -17 der ursprünglichen Anmeldung (4 bis 12 C-Atome).

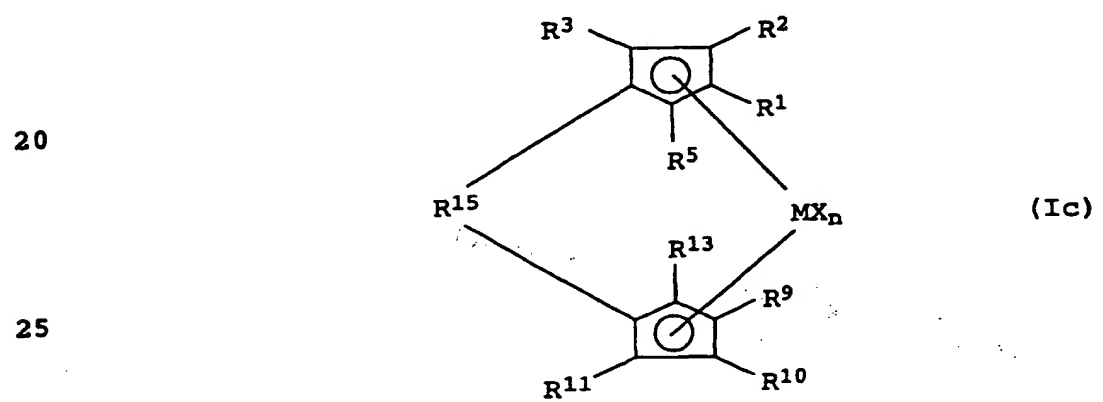
← Stifte:
S. 5; Z. 14
S. 5; Z. 32

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behäl-
5 tern aus Olefinpolymerisaten durch Spritzgießen von Vorform-
lingen bei Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C und an-
schließendes Streckblasen der Vorformlinge bei Temperaturen
von 100 bis 160°C, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefinpo-
10 lymerisate, enthaltend mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf die
Olefinpolymerisate, Homopolmyerisate des Propylens oder Copo-
lymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die
durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallo-
cenkatalysatoren, enthaltend als aktive Bestandteile

15 A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen
Formel (Ic)



30 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung
haben:

- 35
- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob
oder Tantal, sowie Elemente der III. Neben-
gruppe des Periodensystems und der Lanthan-
noiden,
- 40
- X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff,
C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1
bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-
Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,
- 45
- n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M
minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

23

R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

5

die Reste X gleich oder verschieden sind,

R¹ bis R³, R⁵, R⁹ bis R¹¹ und R¹³

10

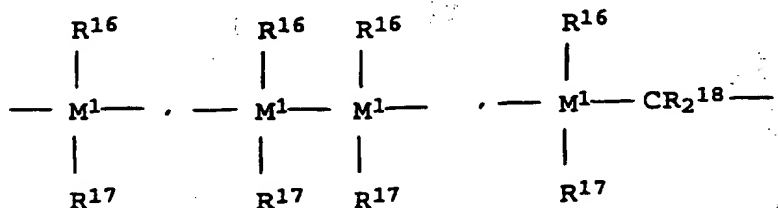
Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

15

R⁸

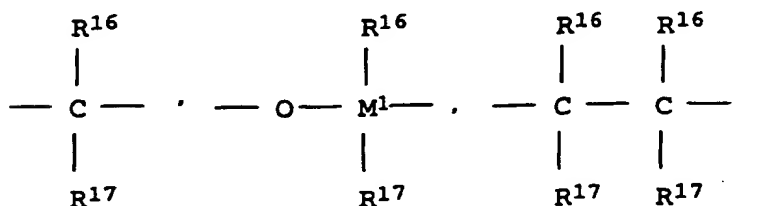
C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl sein kann und

20

R¹⁵

25

30



35

= BR¹⁶, = AlR¹⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
= NR¹⁶, = CO, = PR¹⁶ oder = P(O)R¹⁶ ist,

wobei

40

R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24

mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

5 M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

und zwei benachbarte Reste R² und R³ und zwei benachbarte Reste R¹⁰ und R¹¹ jeweils gemeinsam für einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden Ring stehen,

10

und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen,

15

erhalten werden, streckbläst.

2. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß Anspruch 1, wobei die Olefinpolymerisate Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen sind, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind.

25 3. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 165°C aufweisen.

30

4. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen eine Schmelze-Fließrate MFR von 2 bis 50 g/10 min, bei 230°C unter einem Gewicht von 2,16 kg, aufweisen.

35

5. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Olefinpolymerisate als weitere Komponente Nukleierungsmittel in Mengen bis 5 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate enthalten.

40

6. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der Metallocenkomplex (Ic) Dimethylsilandiyl-bis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid ist.

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

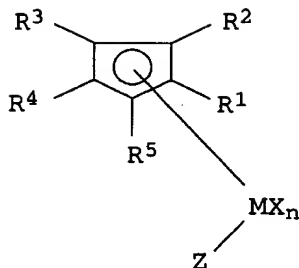
We claim:

1. An injection stretch blow molded container made from olefin polymers, comprising homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C₂-C₁₀-alk-1-enes, which can be obtained by polymerizing the corresponding monomers with metallocene catalysts.
2. An injection stretch blow molded container as claimed in claim 1, where the olefin polymers are homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C₂-C₁₀-alk-1-enes which are obtainable by polymerizing the corresponding monomers with metallocene catalysts.
3. An injection stretch blow molded container as claimed in claim 1 or 2, where the homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C₂-C₁₀-alk-1-enes, obtainable with metallocene catalysts, have a melting point in the range from 60 to 165°C.
4. An injection stretch blow molded container as claimed in any of claims 1 to 3, where the homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C₂-C₁₀-alk-1-enes, obtainable with metallocene catalysts, have a melt flow rate MFR of from 1 to 100 g/10 min at 230°C under a weight of 2.16 kg.
5. An injection stretch blow molded container as claimed in any of claims 1 to 4, where the olefin polymers comprise, as further component, up to 5% by weight, based on the olefin polymers, of nucleating agents.
6. An injection stretch blow molded container as claimed in any of claims 1 to 5, where the homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C₂-C₁₀-alk-1-enes, obtainable with metallocene catalysts are polymerized with metallocene catalysts comprising, as active constituents,
- A) one or more metallocene complexes of the general formula (I)

Replaced by 48773

THIS PAGE BLANK (USPTO)

22



(I)

5
10 where:

15 M is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum, or also elements of the 3rd subgroup of the Periodic Table or of the lanthanoides,

20 X is fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, C₆-C₁₅-aryl, alkylaryl having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and from 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical, -OR⁶ or -NR⁶R⁷,

25 n is 1, 2 or 3, where n is the valence of M minus the number 2,

where

30 R⁶ and R⁷ are C₁-C₁₀-alkyl, C₆-C₁₅-aryl, alkylaryl, aryl-alkyl, fluoroalkyl or fluoroaryl having in each case from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and from 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical, and

35 the radicals X are identical or different,

40 R¹ to R⁵ are hydrogen, C₁-C₁₀-alkyl, 5- to 7-membered cycloalkyl, which in turn may be C₁-C₁₀-alkyl-substituted, C₆-C₁₅-aryl or arylalkyl, where two adjacent radicals together may also be saturated or unsaturated cyclic groups having from 4 to 15 carbon atoms, or Si(R⁸)₃, where

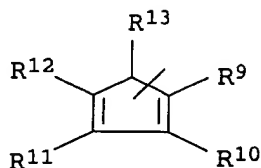
45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

23

R^8 may be C_1 - C_{10} -alkyl, C_3 - C_{10} -cycloalkyl or C_6 - C_{15} -aryl, and

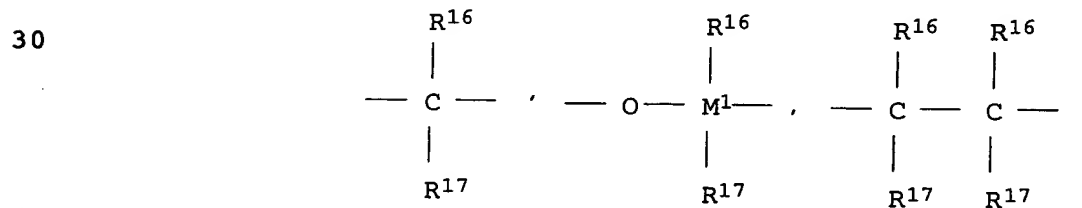
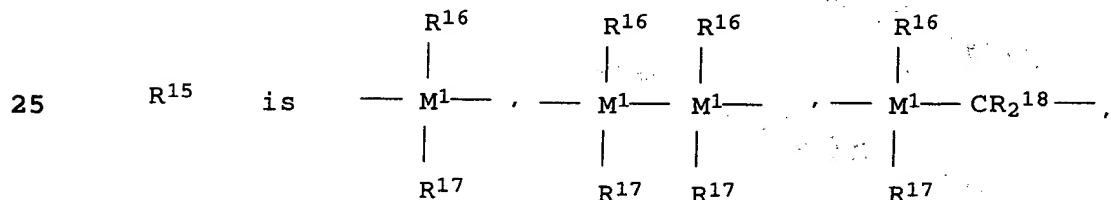
5 Z is X or



10 where

15 R^9 to R^{13} are hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, 5- to 7-membered cycloalkyl, which in turn may be C_1 - C_{10} -alkyl-substituted, C_6 - C_{15} -aryl or arylalkyl, where two adjacent radicals together may also be saturated or unsaturated cyclic groups having from 4 to 15 carbon atoms, or $Si(R^{14})_3$, where

20 R^{14} is C_1 - C_{10} -alkyl, C_3 - C_{10} -cycloalkyl or C_6 - C_{15} -aryl, or where R^4 and Z together form a grouping $-R^{15}-A-$, where



= BR^{16} , = AlR^{16} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 ,
= NR^{16} , = CO, = PR^{16} or = $P(O)R^{16}$,

where

40

each of R^{16} , R^{17} and R^{18} is identical or different and is hydrogen, halogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_1 - C_{10} -fluoroalkyl, C_6 - C_{10} -fluoroaryl, C_6 - C_{10} -aryl, C_1 - C_{10} -alkoxy, C_2 - C_{10} -alkenyl, C_7 - C_{40} -arylalkyl, C_8 - C_{40} -arylalkenyl or C_7 - C_{40} -alkylaryl, or where
45 two adjacent radicals, in each case with the atoms linking them, form a saturated or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

unsaturated ring having from 4 to 15 carbon atoms, and

M^1 is silicon, germanium or tin,

A is $—O—$, $—S—$, >NR^{19} or >PR^{19} ,
where

R^{19} is C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, C_3 - C_{10} -cycloalkyl, C_7 - C_{18} -alkylaryl or $Si(R^{20})_3$,

R^{20} is hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl, which may in turn be substituted with C_1 - C_4 -alkyl groups, or is C_3 - C_{10} -cycloalkyl,

or where R^4 and R^{12} together form a grouping $-R^{15}-$,

and

B) one or more metallocenium-ion-forming compounds.

7. An injection stretch blow molded container as claimed in claim 6, where the metallocene complex (I) is dimethylsilanediybis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirconium dichloride.

8. A process for producing injection stretch blow molded containers as claimed in any of claims 1 to 7, wherein olefin polymers, comprising homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C_2 - C_{10} -alk-1-enes, which are obtainable by polymerizing the corresponding monomers with metallocene catalysts, are injection molded at melt temperatures of from 200 to 280°C to give parisons and the parisons are stretch blow molded at from 100 to 160°C.

9. The use of olefin polymers, comprising homopolymers of propylene or copolymers of propylene with other C_2 - C_{10} -alk-1-enes, which are obtainable by polymerizing the corresponding monomers with metallocene catalysts, for producing injection stretch blow molded containers as claimed in any of claims 1 to 7.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09601356
1761
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

17323

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/048773	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/00578	International filing date (day/month/year) 29 January 1999 (29.01.99)	Priority date (day/month/year) 11 February 1998 (11.02.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 10/06, C08L 23/10, B65D 1/02		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

TC 17/00041 ROOM
31 2001
RECEIVED

Date of submission of the demand 17 July 1999 (17.07.99)	Date of completion of this report 17 May 2000 (17.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/00578

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-6, filed with the letter of 21 March 2000 (21.03.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/00578

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	6	YES
	Claims	1-5	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Subject matter of the application

The present application concerns injection stretch blow moulded containers made of propylene homopolymers or copolymers produced with the help of metallocene catalysts, as well as the method for producing the same and the use of the polymers for producing injection stretch blow moulded containers.

2. Problem and solution

The problem addressed by the application consisted in finding a suitable polypropylene that permits the production of injection stretch blow moulded containers with outstanding transparency, good mechanical properties and small soluble fractions in a wide temperature range and with short cycle times.

3. Prior art

EP-A-0 151 741 (D1) describes injection stretch blow moulded containers and statistic ethylene-propylene copolymers that are suitable for producing the same but are not produced using metallocene catalysts. However, page 7 of D1 discloses temperature ranges of 200-260°C (first stage) and 90-140°C (second stage) for the injection stretch blow moulding process.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WO-A-97/31035 (D2) describes metallocene catalyst systems and indicates on page 28, lines 4-7 and 16-18, products and methods for producing the same. Said products can be made of polymers produced using the catalysts described, and also include bottles and tanks. Blow moulding and injection moulding are named as production methods, but not injection stretch blow moulding.

EP-A-0 516 018 (D5) describes a method for producing polyolefines with wide molar mass distribution using a catalyst system composed of two metallocene catalyst components. The production of transparent hollow bodies and the hollow body blowing method in general are mentioned, but not the injection stretch blow moulding method.

US-5 637 367 (D6) describes a bottle manufacturing method, in which a syndiotactic polypropylene resin produced using a metallocene catalyst is first introduced into a cylindrical mould and then blown.

4. Novelty (PCT Article 33(2))

The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) because the subject matter of Claims 1 and 5 is not novel.

D6 describes a bottle manufacturing method, in which a syndiotactic polypropylene resin produced using a metallocene catalyst is first introduced into a cylindrical mould and then blown (column 4, lines 43-56). Isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)hafnium dichloride and isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconium dichloride are described in column 2, lines 26-28, as suitable catalysts. These two catalyst components fall

THIS PAGE BLANK (USPTO)

under the scope of protection of Formula (Ic) of Claim 1 of the present application when unsaturated cyclic groups stand for two adjacent radicals.

Consequently, the present Claim 1 lacks novelty over D6.

Copolymerisation with other olefines is described in column 2, line 64, to column 3, line 5.

Since the propylene polymers according to the present application are produced by the same method as the propylene polymers as per D6, it must be assumed that the melting point and melt flow rate of the propylene polymers as per D6 also lie within the claimed ranges.

The use of a nucleating agent is likewise described in D6, column 9, line 19.

Consequently, present Claims 2-5 also lack novelty over D6.

The only feature that formally distinguishes the subject matter of present Claims 1-5 from the subject matter of D6 is that, according to the claims of the present application, injection moulding and stretch blowing are carried out in a particular temperature range, which is not disclosed in D6. However, said temperature range is disclosed in D1, page 7 (prior art) and is indicated therein as a general condition for injection stretch blow moulding. Moreover, the description of the present application indicates that said temperature range is customary. Consequently, this feature is not suitable for establishing the novelty of the subject matter of Claims 1-5.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. Inventive step (PCT Article 33(3))

The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(3) because the subject matter of **Claim 6** does not involve an inventive step. Claim 6 of the present application concerns the use of a particular metallocene complex in the method as per Claim 1. D6 (closest prior art) also concerns the production of injection stretch blow moulded containers.

The only feature that distinguishes the teaching of D6 from present Claim 6 is the use of a different catalyst component which, however, like the catalyst components used in D6, falls under the scope of present Claim 1.

There is no proof that this distinguishing technical feature leads to an unexpected technical effect.

Consequently, in view of D6, the objective technical problem addressed by Claim 6 was that of devising a further process. The solution to this problem, i.e. the use of a different catalyst component, appears to be only a minor variation of the known method that is familiar to a person skilled in the art.

Consequently, the subject matter of Claim 6 of the present application cannot be considered to involve an inventive step.

6. Industrial applicability (PCT Article 33(4))

Since injection stretch blow moulded containers represent an important technical subject matter, the subject matter of Claims XXX can be acknowledged to be industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The amendments filed with the International Bureau under PCT Article 19(1) introduce substantive matter which goes beyond the original disclosure in the international application as filed, thereby contravening PCT Article 19(2). This concerns the following amendment:

Claim 1, page 23, line 13: "4-15 C-atoms". This amendment contradicts the disclosure on page 9, lines 16-17, of the original application: (4-12 C-atoms).

THIS PAGE BLANK (USPTO)